

明 細 書

圧電磁器組成物、圧電素子

技術分野

[0001] 本発明は、レゾネータ等に好適な圧電磁器組成物、ならびに圧電素子に関する。

背景技術

[0002] 圧電磁器組成物は、レゾネータ、フィルタ、アクチュエータ、着火素子あるいは超音波モータ等の圧電素子の材料として広く用いられている。現在実用化されている圧電磁器組成物のほとんどは、室温付近において正方晶系または菱面体晶系のPZT ($\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 固溶体) 系やPT (PbTiO_3) 系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体から構成されている。

[0003] 圧電素子の需要は年々増加しており、それに伴い圧電素子に対する高性能化の要求も高まっている。このため、今日では上述したペロブスカイト構造を有する強誘電体に対し、 Nb_2O_5 や Mn_3O_4 等の金属酸化物を添加したり、更には $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等の酸化物を添加することで、電気機械結合係数 k_{15} や Q_{max} 等の特性向上を図っている。また、PZT系やPT系のZr成分やTi成分の一部を $\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ や $\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ で置換することにより、特性向上を図ることも行われている(例えば特許文献1〜4)。なお、共振周波数 F_r 、反共振周波数 F_a として(但し、 $F_r < F_a$ である)、 F_r と F_a の帯域内において $Q = \tan \theta$ (θ は位相角)の最大角が Q_{max} である。

[0004] ところで、近年、通信機器を含めた電子装置の小型化に伴い部品の表面実装化が急激に進んでいる。表面実装の際、基板に仮実装された圧電素子は半田付けされる。加熱を伴う半田付け処理の後において、圧電素子の特性(例えば共振周波数、発振周波数等)が初期の特性から大きくずれることは望ましくない。このため、圧電磁器組成物の耐熱性を向上させるために種々の検討が行われている。

例えば特許文献1では、一般式 $\text{Pb}_\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$ で表される主成分(一般式中、 $1.00 \leq \alpha \leq 1.05$ 、 $0.07 \leq x \leq 0.28$ 、 $0.42 \leq y \leq 0.62$ 、 $0.18 \leq z \leq 0.45$ 、 $x+y+z=1$)に、副成分として前記主成分100重量%に対して Mn_3O_4 を0.3〜0.8重量%添加することにより、圧電磁器組成物の耐熱性を向上させることが

提案されている。

また、特許文献2〜4では、PZT系の主成分に対し、副成分として $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Te}_{1/2})\text{O}_3$ (但しMeはMn、Co、Ni、Cuの群から選ばれる少なくとも1種の金属)を添加するとともに、分極処理の条件および熱処理の条件を制御することにより、圧電磁器組成物の耐熱性を向上させることが提案されている。

[0005] 特許文献1:特開2000-103674号公報

特許文献2:特開平8-333158号公報

特許文献3:特開平8-333159号公報

特許文献4:特開平8-333160号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1では、副成分としてMnを含有させることで圧電磁器組成物の耐熱性を向上させており、その実施例において、耐熱試験前後の電気機械結合係数 k_{15} の変化率が絶対値で2.33%という特性を示す試料(試料No. 2、3、10)を得ている。しかしながら、本発明者の検討によると、副成分としてMnを含有させた場合には、耐熱試験前後の電気機械結合係数 k_{15} の変化率は絶対値で4.0%以上と、未だ高いレベルにある。

また、特許文献2〜4に記載の方法によれば、共振子の共振周波数変化率を小さくすることはできる。しかしながら、特許文献2〜4に記載の方法では、アニールおよびアニール後のエージング処理を合わせると少なくとも49時間という時間を要することとなり、生産性に問題がある。

そこで、本発明は耐熱性に優れた圧電磁器組成物、ならびに圧電素子を、高精度かつ生産性を損なうことなく得るための技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] かかる目的のもと、本発明者は、耐熱性に優れた圧電磁器組成物を得るためには、副成分としてCrを含有することが有効であることを知見した。すなわち、本発明は、Pb、Zr、Tiを主成分とするペロブスカイト化合物を含む圧電磁器組成物であって、副成分としてCrを Cr_2O_3 換算で0.025〜0.250wt%含むことを特徴とする圧電磁器

組成物を提供する。副成分としてCrを Cr_2O_3 換算で0.030〜0.200wt%含むことがより望ましい。

また、副成分として所定量のCrを含有するとともに、キュリー温度 T_c の高い主成分を選択することが、耐熱性に優れた圧電磁器組成物を得る上で有効である。このため、本発明は、Pb, Zr, Ti, Mn, Nbを主成分とするペロブスカイト化合物を含む圧電磁器組成物であって、 $\text{Pb}\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{Ti}_y\text{Zr}_z)_3]\text{O}$ で表したとき、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.62$ 、 $0.30 \leq z \leq 0.50$ であり、かつ副成分としてCrを Cr_2O_3 換算で0.025〜0.250wt%含むことを特徴とする圧電磁器組成物を提供する。

副成分としてCrを Cr_2O_3 換算で0.025〜0.250wt%含有させることで、特許文献1が提案しているMnを含有させた場合よりも、耐熱性に優れた圧電磁器組成物を得ることができる。具体的には、本発明の圧電磁器組成物は、外部からの熱衝撃を受ける前および後の電気機械結合係数 k_{15} の変化率 Δk_{15} （以下、電気機械結合係数 k_{15} の変化率 Δk_{15} を単に「 Δk_{15} 」という）を絶対値で3.0%以下、さらには2.5%以下とすることができる。ここで、本発明における Δk_{15} の値は、24時間耐熱試験に基づいて求めたものである。この24時間耐熱試験の内容は、圧電磁器組成物をアルミ箔で包み265℃のはんだ浴に10秒間浸漬した後アルミ箔を除去し、24時間室温で放置させるというものであり、はんだ浴浸漬前と24時間放置後に測定された各電気機械結合係数 k_{15} から Δk_{15} を求めている。

また、本発明における圧電磁器組成物は、耐熱性に優れるのみならず、 Q_{\max} が30以上、さらには50以上と、実用的な電気特性を示す。ここで、本発明においても、共振周波数 F_r 、反共振周波数 F_a として（但し、 $F_r < F_a$ である）、 F_r と F_a の帯域内において $Q = \tan \theta$ （ θ は位相角）の最大角を Q_{\max} とする。

圧電磁器組成物の主成分として上記のものを採用することで、キュリー温度 T_c が340℃以上と、上述した特許文献2〜4中に記載の圧電磁器組成物よりも高いものを得ることができる。このように、耐熱性に対するポテンシャルが高い組成を選択するとともに、圧電磁器組成物の製造条件、具体的には熱処理条件を制御することで、 Δk_{15} を絶対値で2.0%以下、さらには1.0%以下とすることも可能となる。また外部か

らの熱衝撃を受ける前および後の発振周波数 F_0 の変化率 ΔF_0 (以下、発振周波数 F_0 の変化率 ΔF_0 を単に「 ΔF_0 」という)および共振周波数 F_r の変化率 ΔF_r (以下、共振周波数 F_r の変化率 ΔF_r を単に「 ΔF_r 」という)を絶対値で0.1%以下とすることもできる。実用的な電気特性および優れた耐熱性を示す本発明における圧電磁器組成物は、レゾネータ用に好適である。

また、本発明により得られる圧電磁器組成物の振動モードは、厚みすべり振動とすることができる。

さらに本発明は、所定の間隔を持って対向する表面および裏面を有する圧電基板と、圧電基板の表面および裏面に設けられた一对の電極とを備えた圧電素子を提供する。この圧電基板は、Pb, Zr, Ti, Mn, Nbを主成分とするペロブスカイト化合物を含み、 $\text{Pb}_\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{Ti}_y\text{Zr}_z)_3]\text{O}_3$ で表したとき、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.62$ 、 $0.30 \leq z \leq 0.50$ であり、かつ副成分としてCrを Cr_2O_3 換算で0.025〜0.250wt%含む焼結体から構成することができる。

本発明の圧電素子を構成する圧電基板は、外部からの熱衝撃を受ける前および後の電気機械結合係数 k_{15} の変化率 Δk_{15} が絶対値で3.0%以下という特性を示すことができる。

副成分としてCrとMnを複合して含有させてもよい。この場合、Mn量は MnCO_3 換算で0.20wt%以下(但し、0を含まず)とすればよい。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、耐熱性に優れた圧電磁器組成物、ならびに圧電素子を、高精度かつ生産性を損なうことなく得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 以下、実施の形態に基づいて本発明による圧電磁器組成物について詳細に説明する。

[0010] <化学組成>

本発明による圧電磁器組成物は、Pb, Zr, Tiを主成分とするペロブスカイト化合物を含み、特に、図1中の式(1)で示される基本組成を有することが望ましい。ここでいう化学組成は焼結後の組成をいう。

次に、式(1)中における α 、 x 、 y および z の限定理由を説明する。

Pb量を示す α は、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ の範囲とする。 α が0.95未満では、緻密な焼結体を得ることが困難である。一方、 α が1.02を超えると焼成時にPbの揮発が多く、均一な組織を有する焼結体を得ることが困難となる。よって、 α は、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ の範囲とする。 α の望ましい範囲は $0.96 \leq \alpha \leq 1.01$ 、より望ましい範囲は $0.97 \leq \alpha \leq 1.00$ である。

Mn量およびNb量を決定する x は、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ の範囲とする。 x が0.02未満では、緻密な焼結体を得ることが困難である。一方、 x が0.15を超えると、所望の耐熱性を得ることができない。よって、 x は、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ の範囲とする。 x の望ましい範囲は $0.03 \leq x \leq 0.12$ 、より望ましい範囲は $0.05 \leq x \leq 0.11$ である。

Ti量を示す y は、 $0.48 \leq y \leq 0.62$ の範囲とする。 y が0.48未満では、良好な耐熱性を得ることができない。一方、 y が0.62を超えると抗電界 E_c が大きくなり、十分な分極をすることが困難となる。よって、 y は、 $0.48 \leq y \leq 0.62$ の範囲とする。 y の望ましい範囲は $0.49 \leq y \leq 0.60$ 、より望ましい範囲は $0.50 \leq y \leq 0.55$ である。

Zr量を示す z は、 $0.30 \leq z \leq 0.50$ の範囲とする。 z が0.30未満では抗電界 E_c が大きくなり、十分な分極をすることが困難となる。一方、 z が0.50を超えると、所望の耐熱性を得ることが困難となる。よって、 z は、 $0.30 \leq z \leq 0.50$ の範囲とする。 z の望ましい範囲は $0.36 \leq z \leq 0.46$ 、より望ましい範囲は $0.37 \leq z \leq 0.42$ である。

式(1)において、 $x+y+z=1$ であることが望ましい。

[0011] 本発明による圧電磁器組成物は、副成分として所定量のCrを含有することを特徴とする。所定量のCrを含有させることで、耐熱性に優れた圧電磁器組成物を得ることができる。望ましいCrの量は式(1)中の $\text{Pb} \alpha [(\text{Mn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_x (\text{Ti}_y \text{Zr}_z)_3] \text{O}_3$ に対して $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ 換算で0.025～0.250wt%、より望ましいCr量は $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ 換算で0.030～0.200wt%である。さらに望ましいCr量は $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ 換算で0.050～0.150wt%、より一層望ましいCr量は $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ 換算で0.050～0.100wt%である。

また、Crは本発明が推奨する以下の熱処理との相性も良い。副成分としてCrを含有し、かつ以下に詳述する熱処理を適用することで、より耐熱性に優れた圧電磁器組成物を得ることができる。

[0012] 本発明による圧電磁器組成物に、さらに副成分としてMnを含有させてもよい。Mnの含有は焼結性を向上させる上で有効である。副成分としてMnを含有する場合において、望ましいMn量は、式(1)中の $\text{Pb} \alpha [(\text{Mn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_x \text{TiZr}_y \text{O}_z]_3 \text{O}_3$ に対して MnCO_3 換算で0.20wt%以下(但し、0を含まず)、より望ましいMn量は0.15wt%以下(但し、0を含まず)である。さらに望ましいMn量は MnCO_3 換算で0.01～0.10wt%である。

[0013] MnおよびCrを複合添加する場合には合計量を0.025～0.250wt%、望ましくは0.025～0.200wt%、より望ましくは0.025～0.150wt%とする。

但し、CrおよびMnを複合添加する場合には合計量に対するCrの比率を50%以上、さらに望ましくは70%以上とする。

[0014] さらにまた、本発明による圧電磁器組成物に副成分として SiO_2 を含有させてもよい。 SiO_2 の含有はセラミックスの強度を向上させる上で有効である。 SiO_2 を含有する場合において、望ましい SiO_2 量は、式(1)中の $\text{Pb} \alpha [(\text{Mn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_x \text{TiZr}_y \text{O}_z]_3 \text{O}_3$ に対して0.005～0.050wt%、より望ましい SiO_2 量は0.005～0.040wt%、さらに望ましい SiO_2 量は0.010～0.030wt%である。

[0015] 以上の組成を有する本発明による圧電磁器組成物は、結晶系が室温付近で正方晶である。また、本発明による圧電磁器組成物はキュリー温度 T_c が340℃以上、さらには350℃以上であることが望ましい。

[0016] 以上の組成を有する本発明による圧電磁器組成物は、 Δk_{15} の絶対値が3.0%以下($-3.0\% \leq \Delta k_{15} \leq 3.0\%$)という優れた耐熱性をばらつきなく示し、レゾネータ用に好適である。ここで、本発明における Δk_{15} は、以下の手順で求めた。

電気機械結合係数 k_{15} は測定周波数約4MHzにおいてインピーダンスアナライザ(アジレントテクノロジー社製4294A)を用いて測定した。なお、電気機械結合係数 k_{15} は図1中の式(2)に基づき求めた。電気機械結合係数 k_{15} をそれぞれ測定した後、圧電素子をアルミ箔で包み、265℃のはんだ浴に10秒間浸漬した後に圧電素子をアルミ箔から取り出し室温で24時間大気中放置させた。この耐熱試験の後、再度、電気機械結合係数 k_{15} を測定し、 Δk_{15} を求めた。なお、以下の実施例でも、同様の手順で Δk_{15} を求めた。

[0017] <製造方法>

次に、本発明による圧電磁器組成物の望ましい製造方法について、その工程順に説明する。

なお、以下に述べる圧電磁器組成物の製造方法において、圧電磁器組成物の組成を上述したものとするのはもちろんのこと、分極処理の条件および熱処理の条件を以下のものとするのが望ましい。

[0018] (原料粉末、秤量)

主成分の原料として、酸化物または加熱により酸化物となる化合物の粉末を用いる。具体的には PbO 粉末、 TiO_2 粉末、 ZrO_2 粉末、 MnCO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末等を用いることができる。原料粉末は式(1)の組成となるように、それぞれ秤量する。

次に、秤量された各粉末の総重量に対して、副成分としてのCrを Cr_2O_3 換算で0.025〜0.250wt%添加する。副成分の原料粉末としては Cr_2O_3 粉末等を用いることができる。副成分としてのCrに加え、さらにMnを MnCO_3 換算で0.20wt%以下添加してもよい。この場合には主成分の原料として用意した MnCO_3 粉末を用いることができる。また、 SiO_2 を含有させる場合には、さらに SiO_2 粉末を準備する。各原料粉末の平均粒径は0.1〜3.0 μm の範囲で適宜選択すればよい。

なお、上述した原料粉末に限らず、2種以上の金属を含む複合酸化物の粉末を原料粉末としてもよい。

[0019] (仮焼)

原料粉末を湿式混合した後、700〜950℃の範囲内で所定時間保持する仮焼を行う。このときの雰囲気は N_2 または大気とすればよい。仮焼の保持時間は0.5〜5.0時間の範囲で適宜選択すればよい。

なお、主成分の原料粉末と副成分の原料粉末を混合した後に、両者をともに仮焼に供する場合について示したが、副成分の原料粉末を添加するタイミングは上述したものに限定されるものではない。例えば、まず主成分の粉末のみを秤量、混合、仮焼および粉碎する。そして、仮焼粉碎後に得られた主成分の粉末に、副成分の原料粉末を所定量添加し混合するようにしてもよい。

[0020] (造粒・成形)

粉碎粉末は、後の成形工程を円滑に実行するために顆粒に造粒される。この際、粉碎粉末に適当なバインダ、例えばポリビニルアルコール(PVA)を少量添加し、これを噴霧、乾燥する。次いで、造粒粉末を200〜300MPaの圧力で加圧成形し、所望の形状の成形体を得る。

[0021] (焼成)

成形時に添加したバインダを除去した後、1100〜1250℃の範囲内で所定時間成形体を加熱保持し焼結体を得る。このときの雰囲気は N_2 または大気とすればよい。加熱保持時間は0.5〜4時間の範囲で適宜選択すればよい。

[0022] (分極処理)

焼結体に分極処理用の電極を形成した後、分極処理を行う。分極処理は、50〜300℃の温度で、1.0〜2.0Ec(Ecは抗電界)の電界を焼結体に対して0.5〜30分間印加する。

分極処理温度が50℃未満になると、Ecが高くなるため分極電圧が高くなり、分極が困難になる。一方、分極処理温度が300℃を超えると、絶縁オイルの絶縁性が著しく低下するため分極が困難となる。よって、分極処理温度は50〜300℃とする。望ましい分極処理温度は60〜250℃、より望ましい分極処理温度は80〜200℃である。

また、印加する電界が1.0Ecを下回ると分極が進行しない。一方、印加する電界が2.0Ecを超えると実電圧が高くなって焼結体が絶縁破壊しやすくなり、圧電磁器組成物の作製が困難となる。よって、分極処理の際に印加する電界は1.0〜2.0Ecとする。望ましい印加電界は1.1〜1.8Ec、より望ましい印加電界は1.2〜1.6Ecである。ここで、強誘電体の場合における電界Eと電気分極Pの関係を図2に示しておく。図2に示すように、電界の向きを反転し電界を逆に印加した場合に−Ecの電界で分極が0となる。この電界が抗電界Ecである。

[0023] 分極処理時間が0.5分未満となると、分極が不十分となって十分な特性を得ることができない。一方、分極処理時間が30分を超えると分極処理に要する時間が長くなり、生産効率が劣る。よって、分極処理時間は0.5〜30分とする。望ましい分極処理時間は0.7〜20分、より望ましい分極処理時間は0.9〜15分である。

分極処理は、上述した温度に加熱された絶縁オイル、例えばシリコンオイル浴中で行う。なお、分極方向は所望の振動モードに応じて決定する。ここで、振動モードを厚みすべり振動としたい場合には、分極方向を図3(a)に示した方向とする。厚みすべり振動とは、図3(b)に示すような振動である。

[0024] 以上の工程を経ることで、本発明における圧電磁器組成物を得ることができる。本発明における圧電磁器組成物は、 Δk_{15} の絶対値が3.0%以下および Q_{\max} が30以上という優れた特性を示す。圧電磁器組成物の組成および分極処理条件をより望ましいものとすることで、 Δk_{15} の絶対値を2.0%以下、さらには1.5%以下とすることができる。

[0025] 圧電磁器組成物(焼結体)は、所望の厚さまで研磨された後、振動電極が形成される。次いで、ダイシングソー等で所望の形状に切断された後、圧電素子として機能することとなる。圧電素子の形状は例えば直方体とすることができる。この場合、圧電素子の寸法は、例えば縦1〜10mm、横0.3〜5.0mm、厚さ0.05〜0.60mmに設定することができる。圧電素子の振動モードを厚みすべり振動とする場合には、所定の間隔を持って対向する表面および裏面を有する焼結体(圧電基板)の表裏両面に一対の振動電極を形成すればよい。

本発明における圧電磁器組成物は、レゾネータ、フィルタ、アクチュエータ、着火素子あるいは超音波モータ等の圧電素子の材料として好適に用いられる。

[0026] ところで、副成分として所定量のCrを含有する本発明の圧電磁器組成物に、以下の条件で熱処理を施すことで、より一層耐熱性に優れた圧電磁器組成物を得ることができる。

[0027] (熱処理)

分極処理後、かつ振動電極形成前に、熱処理を行うことが望ましい。熱処理雰囲気は特に限定されるものではなく、例えば大気中で熱処理を行うことができる。

本実施の形態における熱処理工程において、熱処理温度は、キュリー温度 T_c の0.68倍以上キュリー温度 T_c 未満の範囲内で適宜設定する。熱処理温度がキュリー温度 T_c 以上になると脱分極されてしまう。よって、熱処理温度はキュリー温度 T_c 未満、望ましくはキュリー温度 T_c の0.98倍以下とする。一方、熱処理温度がキュリー温度

T_c の0.68倍を下回ると、熱処理による耐熱性向上という利益を十分に享受することができない。

望ましい熱処理温度はキュリー温度 T_c の0.74〜0.96倍、さらに望ましい熱処理温度はキュリー温度 T_c の0.80〜0.90倍である。なお、上述したように本発明の圧電磁器組成物はキュリー温度 T_c が340℃以上、さらには350℃以上である。

- [0028] また、本実施の形態における熱処理工程において、熱処理時間は1〜100分とする。熱処理時間が1分未満だと、熱処理による耐熱性向上という効果を十分に享受することができない。一方、熱処理時間が100分を超えると、熱処理工程に要する時間が長くなるため好ましくない。望ましい熱処理時間は1〜40分、さらに望ましい熱処理時間は1〜20分である。後述する実施例で示すように、熱処理温度がキュリー温度 T_c の0.74倍以上キュリー温度 T_c 未満と高めである場合には、熱処理時間が30分未満と短時間であっても、熱処理による耐熱性向上という効果を享受することができる。一方、熱処理温度がキュリー温度 T_c の0.68倍以上キュリー温度 T_c の0.74倍未満と低めである場合には、熱処理時間を30分以上とすることが望ましい。

そして、この熱処理工程では、熱処理温度と熱処理時間との積を500(℃・時間)以下となるように熱処理温度と熱処理時間を設定すればよい。なお、熱処理は、例えばリフロー炉を用いて行うことができる。

- [0029] 本発明が推奨する組成を選択し、かつ以上の条件で熱処理を行うことで、 Δk_{15} の絶対値を2.0%以下、さらには1.0%以下とすることができる。そして、以上の条件で熱処理を行うことで、 Δk_{15} に加え、 ΔF_0 および ΔFr についても良好な値を示す。具体的には、本発明による圧電磁器組成物によれば、 Δk_{15} の絶対値が3.0%以下という特性とともに、 ΔF_0 の絶対値を0.1%以下($-0.1\% \leq \Delta F_0 \leq 0.1\%$)、 ΔFr の絶対値を0.1%以下($-0.1\% \leq \Delta Fr \leq 0.1\%$)という特性を兼備することが可能となる。よって、本発明による圧電磁器組成物は、例えばレゾネータ、フィルタ、アクチュエータ、着火素子あるいは超音波モータ等の圧電素子の材料として好適に用いられる。特に、キュリー温度 T_c が340℃以上と高く、かつ Δk_{15} の絶対値が3.0%以下、 ΔF_0 の絶対値が0.1%以下と小さい本発明における圧電磁器組成物はレゾネータとして好適に用いられる。なお、本発明における ΔF_0 および ΔFr の値は、上述

した $\Delta k15$ と同様の24時間耐熱試験に基づいて求めたものである。

ここで、本発明における発振周波数 F_0 は、等価回路定数を用いると図4および図5中の式(3)～(6)の関係がある。なお、圧電共振子の等価回路を図6に示しておく。図6中、 R_0 は共振インピーダンス、 L_1 は等価インダクタンス、 C_1 は等価容量、 C_0 は制動容量である。式(3)に示すように、共振周波数 F_r 、直列容量 C_1 、並列容量 C_0 、 C_L という4つのパラメータが発振周波数 F_0 の値を左右する。そして、式(4)～(6)に示すように、直列容量 C_1 、並列容量 C_0 、 C_L にはそれぞれ複数のパラメータが関係している。

実施例 1

[0030] 以下の条件で、厚みすべり振動のモードを示す圧電磁器組成物を作製し、その特性を評価した。

出発原料として、 PbO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $MnCO_3$ 、 Nb_2O_5 、 Cr_2O_3 および SiO_2 粉末を準備し、原料粉末を、 $Pb[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Ti_{0.51}Zr_{0.39}]O_3$ となるように秤量した後、各粉末の総重量に対して SiO_2 を0.02wt%、 Cr_2O_3 を0～0.50wt%添加し、ボールミルを用いて湿式混合を10時間行った。得られたスラリーを十分に乾燥させた後、大気中、850℃で2時間保持する仮焼を行った。仮焼体が平均粒径0.6 μm になるまでボールミルにより微粉碎した後、微粉碎粉末を乾燥させた。乾燥させた微粉碎粉末に、バインダとしてPVA(ポリビニルアルコール)を適量加え、造粒した。造粒粉末を1軸プレス成形機を用いて245MPaの圧力で成形した。得られた成形体に対して脱バインダ処理を行った後、大気中、1200℃で2時間保持して、縦17.5mm×横17.5mm×厚さ1.5mmの焼結体を得た。この焼結体のキュリー温度 T_c は357℃である。

[0031] 焼結体の両面を研磨して厚さ0.5mmとした後、ダイシングソーを用いて縦15mm×横5mmの試験片を得た。試験片の両端面(長手方向に沿った側面)に分極処理用の電極を形成した。その後、150℃のシリコンオイル浴中で3kV/mmの電界を1分間印加する分極処理を行った。なお、分極方向は、図3(a)に示した方向とした。続いて、分極処理用の電極を除去した。なお、電極除去後の試験片のサイズは縦15mm×横4mm×厚さ0.5mmである。

[0032] 次いで、試験片の両面を研磨し、厚さ0.3mmとした後、真空蒸着装置を用いて図7に示すように試験片(圧電基板、焼結体)1の両面(研磨された両面)に振動電極(電極)2を形成した。振動電極2は厚さ0.01 μm のCr下地層と厚さ2 μm のAgとから構成される。なお、図7は、試験片1の断面図(厚さ方向の断面図)である。また、振動電極2の上下の重なりは1.5mmとした。

[0033] 続いて、以上の試験片1から縦4mm×横0.7mm×厚さ0.3mmの圧電素子を切り出した。こうして得られた圧電素子のk15を測定した。なお、k15はインピーダンスアナライザ(アジレントテクノロジー社製4294A)を用いて測定した。

[0034] 次いで、上述した耐熱試験の後、再度、k15を測定し、上記した式(2)に基づき $\Delta k15$ を求めた。その結果を図8に示す。なお、以下の実施例でも、同様の手順で $\Delta k15$ を求めた。

[0035] (比較例)

副成分として Cr_2O_3 に代えて MnCO_3 を0.05～0.50wt%添加した点を除き、上記と同様の条件で比較例としての素子を作製した。比較例の素子についても、上記と同様の条件で $\Delta k15$ を求めた。その結果も図8に併せて示す。

図8に示すように、副成分としてMnを含有させた試料(試料No. 7～10)は、副成分なしの場合(試料No. 1)と同等の $\Delta k15$ を示す。これに対し、副成分として所定量のCrを含有する本発明による試料(試料No. 2～4)は、 $\Delta k15$ が絶対値で3.0%以下、さらには2.5%以下という優れた耐熱性を示す。但し、 Cr_2O_3 量が0.10wt%の場合(試料No. 3)をピークとして徐々に $\Delta k15$ の値が大きくなり、 Cr_2O_3 量が0.30wt%(試料No. 5)になると $\Delta k15$ が絶対値で3.0%を超える。よって、Cr含有による耐熱性の向上という効果を享受するためには、 Cr_2O_3 量は0.25wt%以下、望ましくは0.025～0.200wt%とする。

次に、 Q_{max} の欄に着目すると、副成分として所定量のCrを含有する本発明による試料(試料No. 2～4)は、いずれも90以上と良好な値を示している。特に、試料No. 3、4については、副成分なしの場合(試料No. 1)よりも高い Q_{max} を示すことから、所定量のCrの含有は Q_{max} を向上させる上でも有効であるといえる。なお、 Q_{max} が30以上であれば、十分に実用的な値といえる。

以上の結果から、所定量のCrの含有は耐熱性を向上させる上で有効であることがわかった。実施例1では熱処理を行うことなく圧電素子を作製したが、所定量のCrの含有により耐熱性に優れた圧電素子を得ることができた。

- [0036] ここで、副成分として Cr_2O_3 および MnCO_3 を0.05wt%ずつ複合添加した試料No. 11の特性を図8に併せて示した。副成分としてMnを単独添加した場合には、耐熱性の向上という効果は得ることができなかったが、MnをCrとともに含有させることで、絶対値で2.1%という良好な Δk_{15} を得ることができた。

実施例 2

- [0037] 実施例1では熱処理を行うことなく圧電素子を作製した。所定量のCrを含有させ、さらに熱処理を適用した場合の特性を確認するために行った実験を実施例2として示す。
- [0038] 実施例1と同様の条件で焼結体を作製し分極処理を行った後、以下の条件で大気中で熱処理を行った以外は、実施例1と同様の手順で圧電素子(試料No. 12~14)を得た。なお、熱処理は分極処理後、かつ振動電極を形成する前に行った。
- [0039] 熱処理温度: 305℃
熱処理時間: 10分
- [0040] 得られた試料No. 12~14について、 Δk_{15} 、 ΔF_0 および ΔF_r を求めた結果を図9に示す。なお、 Δk_{15} は実施例1と同様の耐熱試験を行うことで求めた。また、 ΔF_0 は上記した式(3)~(6)に基づき求めた(発振回路はコルピッツの発振回路を用いた)。また、式(3)中、 $C_{L1} = C_{L2} = 22\text{pF}$ ($C_L = 11\text{pF}$)とした。ここで、 C_L は圧電素子以外から供給するもので、耐熱試験の前後で変動するものではない。発振周波数 F_0 は周波数カウンタ(アジレントテクノロジー社製53181A)を用いて測定し、共振周波数 F_r はインピーダンスアナライザ(アジレントテクノロジー社製4294A)を用いて測定した。
- [0041] 図9に示すように、副成分としてCrを含有させるとともに本発明が推奨する熱処理を行うことで、 Δk_{15} を1.0%以下とすることができた。
また、 ΔF_0 、 ΔF_r についても絶対値で0.1%以下という優れた特性を示すことが確認できた。

実施例 3

- [0042] 主成分および副成分の量を図10に示したように設定した以外は、試料No. 2〜4と同様の条件で圧電素子を作製し、実施例1と同様の条件で $\Delta k15$ および Q_{\max} を求めた。その結果を図10に示す。

図10から、本発明が推奨する範囲内で組成を変動させても、 $\Delta k15$ を絶対値で3.0%以下、 Q_{\max} を30以上とすることができた。

- [0043] なお、上記の実施例では振動モードが厚みすべり振動の圧電素子を得る場合を例に示したが、分極方向等を所定のものとする事で、厚み縦振動モードや倍波モードを有する圧電素子を得ることももちろん可能である。

図面の簡単な説明

- [0044] [図1]式(1)、式(2)を示す図である。
[図2]強誘電体の場合における、電界と電気分極の関係を示す図である。
[図3]分極方向を説明するための図である。
[図4]式(3)、式(4)を示す図である。
[図5]式(5)、式(6)を示す図である。
[図6]圧電共振子の等価回路を示す図である。
[図7]上下両面に振動電極が形成された後の試験片の断面図(厚さ方向の断面図)である。
[図8]実施例1で得られた試料の $\Delta k15$ 、 Q_{\max} を示す図表である。
[図9]実施例2で得られた試料の $\Delta k15$ 、 $\Delta F0$ 、 ΔFr を示す図表である。
[図10]実施例3で得られた試料の $\Delta k15$ 、 Q_{\max} を示す図表である。

符号の説明

- [0045] 1…試験片(圧電基板、焼結体)、2…振動電極(電極)

請求の範囲

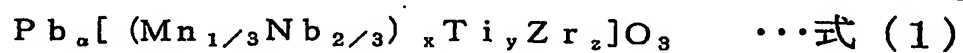
- [1] Pb, Zr, Tiを主成分とするペロブスカイト化合物を含む圧電磁器組成物であって、副成分としてCrを Cr_2O_3 換算で0.025〜0.250wt%含むことを特徴とする圧電磁器組成物。
- [2] Pb, Zr, Ti, Mn, Nbを主成分とするペロブスカイト化合物を含む圧電磁器組成物であって、
 $\text{Pb}\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{TiZr})_y\text{O}_3]$ で表したとき、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.62$ 、 $0.30 \leq z \leq 0.50$ であり、かつ副成分としてCrを Cr_2O_3 換算で0.025〜0.250wt%含むことを特徴とする圧電磁器組成物。
- [3] 前記副成分としてCrを Cr_2O_3 換算で0.030〜0.200wt%含むことを特徴とする請求項1または2に記載の圧電磁器組成物。
- [4] 前記圧電磁器組成物は、外部からの熱衝撃を受ける前および後の電気機械結合係数 k_{15} の変化率 Δk_{15} が絶対値で3.0%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の圧電磁器組成物。
- [5] 前記圧電磁器組成物は、外部からの熱衝撃を受ける前および後の電気機械結合係数 k_{15} の変化率 Δk_{15} が絶対値で2.5%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の圧電磁器組成物。
- [6] 前記圧電磁器組成物は Q_{max} が30以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の圧電磁器組成物。
- [7] 前記圧電磁器組成物は Q_{max} が50以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の圧電磁器組成物。
- [8] 前記圧電磁器組成物は、外部からの熱衝撃を受ける前および後の発振周波数 F_0 の変化率 ΔF_0 が絶対値で0.1%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の圧電磁器組成物。
- [9] 前記圧電磁器組成物のキュリー温度 T_c は340℃以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の圧電磁器組成物。
- [10] 所定の間隔を持って対向する表面および裏面を有する圧電基板と、
 前記圧電基板の前記表面および前記裏面に設けられた一対の電極とを備えた圧

電素子であって、

前記圧電基板は、Pb, Zr, Ti, Mn, Nbを主成分とするペロブスカイト化合物を含み、 $\text{Pb}\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{Ti}_x\text{Zr}_y]\text{O}_3$ で表したとき、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.62$ 、 $0.30 \leq z \leq 0.50$ であり、かつ副成分としてCrを Cr_2O_3 換算で0.025〜0.250wt%含む焼結体から構成されることを特徴とする圧電素子。

- [11] 前記圧電基板は、外部からの熱衝撃を受ける前および後の電気機械結合係数 k_{15} の変化率 Δk_{15} が絶対値で3.0%以下であることを特徴とする請求項10に記載の圧電素子。
- [12] 前記圧電素子の振動モードは厚みすべり振動であることを特徴とする請求項10に記載の圧電素子。
- [13] 前記圧電基板は、前記副成分としてMnを MnCO_3 換算で0.20wt%以下(但し、0を含まず)含む焼結体から構成されることを特徴とする請求項10に記載の圧電素子。

[図1]



式 (1) 中、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ 、

$0.02 \leq x \leq 0.15$ 、

$0.48 \leq y \leq 0.62$ 、

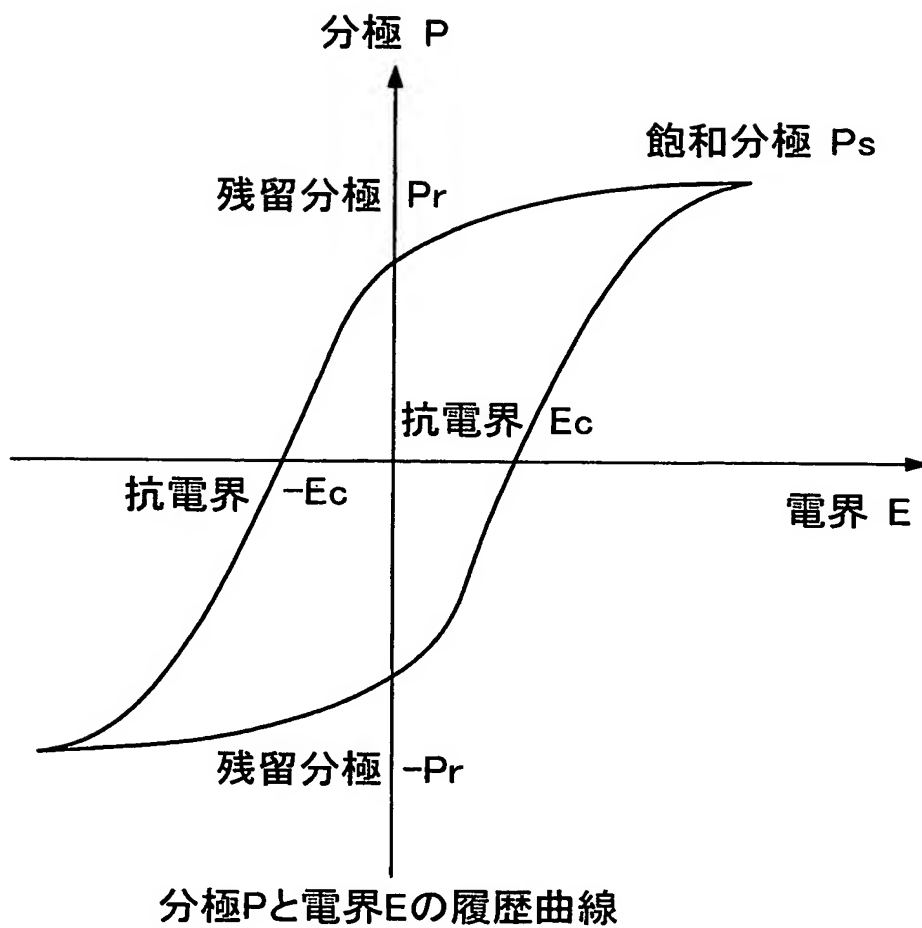
$0.30 \leq z \leq 0.50$ である。

なお、式 (1) 中、 α 、 x 、 y および z はそれぞれモル比を表す。

$$k_{15} = \sqrt{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{Fr}{Fa} \cot\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{Fr}{Fa}\right)} \quad \dots \text{式 (2)}$$

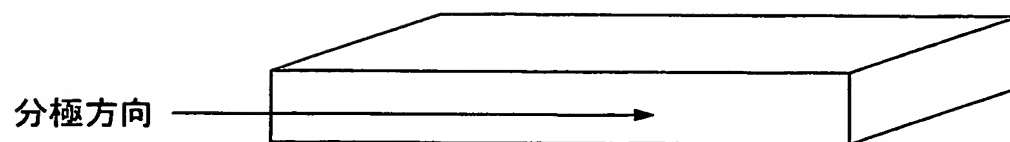
なお、式 (2) 中、 Fr : 共振周波数、 Fa : 反共振周波数である。

[図2]

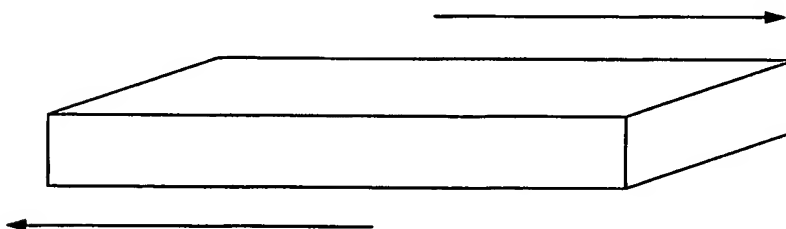


[図3]

(a)



(b)



[図4]

$$F0 = Fr \sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0 + C_L}} \quad \dots \text{式 (3)}$$

なお、式(3)中、F0：発振周波数、Fr：共振周波数、C₁：直列容量、C₀：並列容量である。C_Lは式(6)で定義される。

$$C_1 = \frac{Fa^2 - Fr^2}{Fa^2} Cd \quad \dots \text{式 (4)}$$

なお、式(4)中、C₁：直列容量、Fa：反共振周波数、Fr：共振周波数、Cd：自由容量である。

[図5]

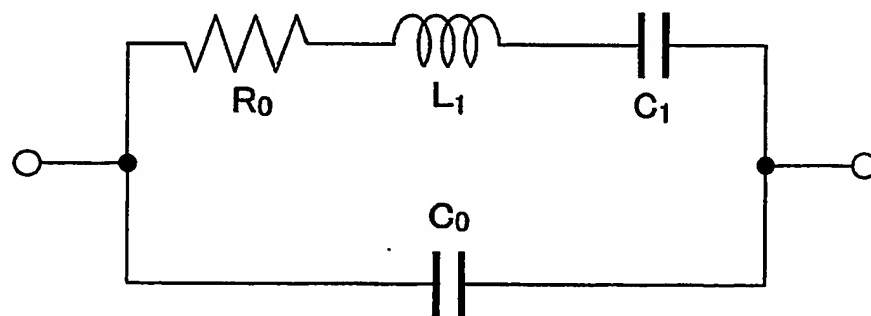
$$C_0 = Cd - C_1 \quad \dots \text{式 (5)}$$

なお、式 (5) 中、 C_0 : 並列容量、 Cd : 自由容量、 C_1 : 直列容量である。

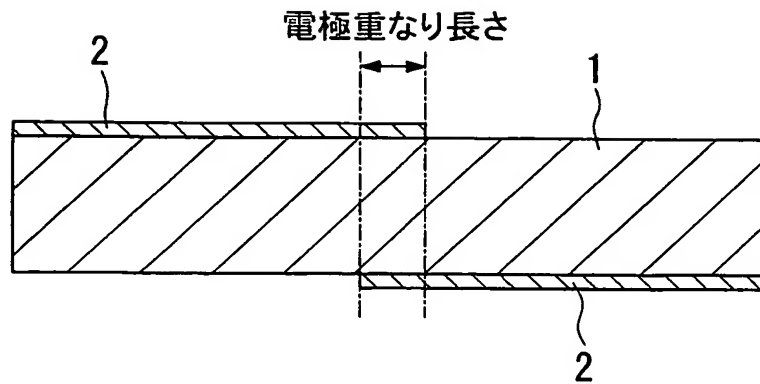
$$C_L = \frac{C_{L1} \cdot C_{L2}}{C_{L1} + C_{L2}}$$
$$\Rightarrow \frac{C_{L1}}{2} \quad (C_{L1} = C_{L2}) \quad \dots \text{式 (6)}$$

なお、式 (6) 中、 C_{L1} : 負荷容量、 C_{L2} : 負荷容量である。

[図6]



[図7]



[図8]

試料No.	副成分	添加量 (wt%)	$\Delta k15$ (%)	Q_{max}	分極処理条件		
					温度 (°C)	時間 (min)	電界 (kV/mm)
* 1	なし	—	-4.4	120	150	1	3
2	Cr_2O_3	0.05	-1.9	97			
3		0.10	-1.2	130			
4		0.20	-2.0	129			
* 5		0.30	-3.7	108			
* 6		0.50	-4.8	81			
* 7	$MnCO_3$	0.05	-4.5	81			
* 8		0.20	-4.5	129			
* 9		0.30	-4.7	120			
* 10		0.50	-4.2	85			
11	Cr_2O_3 $MnCO_3$	0.05 0.05	-2.1	118			

[図9]

試料No.	副成分	添加量 (wt%)	Δk_{15} (%)	ΔF_0 (%)	ΔFr (%)
12	Cr_2O_3	0.05	-0.58	-0.02	0.03
13		0.10	-0.49	-0.03	0.04
14		0.20	-0.60	-0.03	0.01

[図10]

試料No.	$Pb_{\alpha}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$				Cr_2O_3 [wt%]	Δk_{15} (%)	Q_{max}
	α	x	y	z			
15	0.98	0.05	0.55	0.40	0.05	-1.9	92
16		0.13	0.49	0.38		-2.9	177
17		0.09	0.60	0.31		-1.8	98
18		0.03	0.48	0.49		-2.8	110
19	0.995	0.05	0.55	0.40	0.10	-1.9	85
20		0.03	0.48	0.49		-1.1	76

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/493

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/491-35/493

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 49-14317 B1 (NEC Corp.), 06 April, 1974 (06.04.74), Claim 3; table 2 (Family: none)	1-11 12, 13
X Y	JP 11-209176 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99), Abstract; tables 1 to 4; Par. Nos. [0033] to [0035] (Family: none)	1, 3-9 12, 13
X Y	JP 2000-72544 A (TDK Corp.), 07 March, 2000 (07.03.00), Abstract; tables 1 to 2; Par. No. [0034] (Family: none)	1, 3-9 13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 December, 2004 (06.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B 35/493

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B 35/491-35/493

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 49-14317 B1 (日本電気株式会社) 1974. 04. 06, 請求項3, 第2表 (ファミリーなし)	1-11 12, 13
X Y	JP 11-209176 A (松下電器産業株式会社) 1999. 08. 03, 要約, 表1-4, 段落0033-0035 (ファミリーなし)	1, 3-9 12, 13
X Y	JP 2000-72544 A (ティーディーケイ株式会社) 2000. 03. 07, 要約, 表1-2, 段落0034 (ファミリーなし)	1, 3-9 13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 12. 2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4 T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791